

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-213945

(43)Date of publication of application : 07.08.2001

(51)Int.Cl.

C08G 61/00  
// C07D487/22  
C07F 3/06

(21)Application number : 2000-023878

(71)Applicant : JAPAN SCIENCE & TECHNOLOGY  
CORP

(22)Date of filing : 01.02.2000

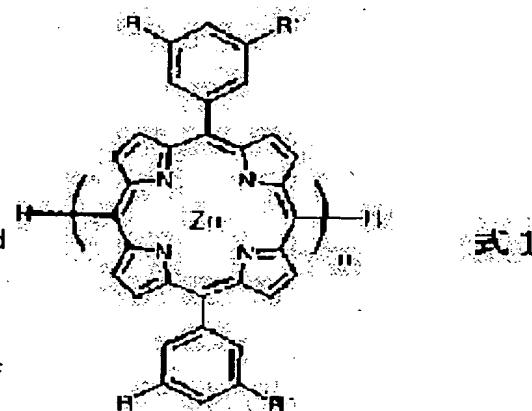
(72)Inventor : OSUGA ATSUHIRO

(54) MONODISPERSE OLIGO(5,15-DIARYL-SUBSTITUTED Zn(II)- PORPHYRINYLENE)  
COMPOUND AND METHOD FOR SYNTHESIZING IT

## (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide an oligo(5,15-diaryl-substituted Zn(II)-porphyrinylene) compound family which is composed of an exact length and a structure of monodisperse polymer rod and has a maximum length of 106 nm for example.

**SOLUTION:** The compound family includes a monodisperse oligo(5,15-diaryl-substituted Zn(II)-porphyrinylene) compound represented by general formula (1), the metal-free porphyrinylene compound therof, and a porphyrinylene compound which is obtained by substituting the Zn in formula (1) with Mg, Ca, Sr, Ba, a lanthanide (excluding Pm), a refractory metal, Th, U, Mn, Tc, Re, an iron, a platinum, Cu, Ab, Au, Cd, Hg, Al, Ga, In, Tl, Si, Ge, Sn, Pb, As, Sb, or Bi. (n is an integer of 9 or more, R is the same or different alkyl or higher alkoxy group which is bulky to increase the solvent-solubility of the compound).



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 01.02.2000

[Date of sending the examiner's decision of  
rejection][Kind of final disposal of application other than  
the examiner's decision of rejection or  
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3301022

[Date of registration] 26.04.2002

[Number of appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's

decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-213945

(P2001-213945A)

(43) 公開日 平成13年8月7日 (2001.8.7)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>  
C 08 G 61/00  
// C 07 D 487/22  
C 07 F 3/06

識別記号

F I  
C 08 G 61/00  
C 07 D 487/22  
C 07 F 3/06

テ-マコード(参考)  
4 C 0 5 0  
4 H 0 4 8  
4 J 0 3 2

審査請求 有 請求項の数4 O.L (全8頁)

(21) 出願番号 特願2000-23878(P2000-23878)

(22) 出願日 平成12年2月1日 (2000.2.1)

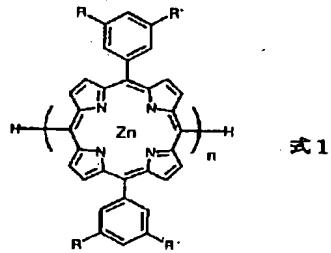
(71) 出願人 396020800  
科学技術振興事業団  
埼玉県川口市本町4丁目1番8号  
(72) 発明者 大須賀 篤弘  
滋賀県大津市仰木の里4丁目13-7-205  
(74) 代理人 100110168  
弁理士 宮本 晴視  
Fターム(参考) 4C050 PA05 PA06  
4H048 AA01 AA02 AC21 BD60 VA32  
VA66 VB10  
4J032 BA15 BA17 BB01 BC03 BC12

(54) 【発明の名称】 単分散オリゴ(5, 15-ジアリール置換Zn(II)-ポルフィリニレン)化合物類およびその合成方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 正確な長さと構造の単分散系高分子ロッドを構成する、特に極めて長い例えは106nmまでのオリゴ(5, 15-ジアリール置換Zn(II)-ポルフィリニレン)化合物類を提供する。

【解決手段】 一般式1の単分散系オリゴ(5, 15-ジアリール置換Zn(II)-ポルフィリニレン)化合物、その無金属ポルフィリニレン化合物およびZnをMg、Ca、Sr、Ba、ランタニド(Pmを除く)、耐火金属、Th、U、Mn、Tc、Re、鉄属、白金属、Cu、Ab、Au、Cd、Hg、Al、Ga、In、Tl、Si、Ge、Sn、Pb、As、Sb、Biで置換したポルフィリニレン化合物。

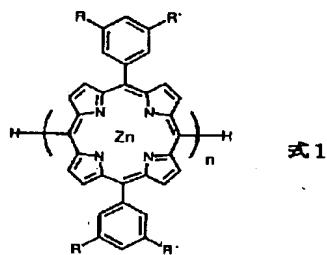


(nは9以上の整数、Rは同一でも異なってもよい溶媒可溶性を高めるかさ高のアルキル又は高級アルコキシ基である)

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式1で表される単分散オリゴ(5, 15-ジアリール置換Zn(II)-ポルフィリニレン)化合物、メタルフリーの前記ポルフィリニレン化合物およびZnをMg、Ca、Sr、Ba、Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Th、U、Cr、Mo、W、Mn、Tc、Re、Fe、Ru、Os、Co、Rh、Ir、Ni、Pd、Pt、Cu、Ab、Au、Cd、Hg、Al、Ga、In、Tl、Si、Ge、Sn、Pb、As、Sb、Biで置換した前記ポルフィリニレン化合物。

## 【化1】

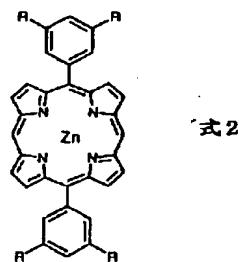


(一般式1中、nは9以上の整数、ジアリール置換基におけるRは溶媒に対する可溶性を高める、かさ高のアルキル基、高級アルコキシ基であり、Rはそれぞれ、同一でも、異なっていてもよい。)

【請求項2】 ジアリール置換基におけるRがジオクチルオキシ基であることを特徴とする請求項1に記載のポルフィリニレン類化合物。

【請求項3】 一般式2で表される5, 15-ジアリール置換Zn(II)-ポルフィリニレン(但し、ジアリール置換基におけるRは、溶媒に対する可溶性を高める、かさ高のアルキル基、高級アルコキシ基であり、Rはそれぞれ、同一でも、異なっていてもよい)の二量化反応を繰り返すことによって得られた単分散系化合物、前記単分散系化合物をメタルフリーとした化合物、または前記単分散系化合物のZnをMg、Ca、Sr、Ba、Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Th、U、Cr、Mo、W、Mn、Tc、Re、Fe、Ru、Os、Co、Rh、Ir、Ni、Pd、Pt、Cu、Ab、Au、Cd、Hg、Al、Ga、In、Tl、Si、Ge、Sn、Pb、As、Sb、Biで置換したものであることを特徴とする請求項1または2に記載のポルフィリニレン化合物。

## 【化2】



【請求項4】 前記一般式2で表される5, 15-ジアリール置換Zn(II)-ポルフィリニレン化合物を銀塩と反応させ、前記一般式2の化合物の二量化反応を繰り返すことによって前記一般式1の単分散のオリゴ(5, 15-ジアリール置換Zn(II)-ポルフィリニレン)化合物を製造する方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、正確な長さおよび構造を持った単分散系高分子ロッドを構成するオリゴ(5, 15-ジアリール置換Zn(II)-ポルフィリニレン)化合物類、特に極めて長い、例えば106nmまでの長さを持つ前記化合物類およびその合成方法に関する。単分散系(monodisperse)とは、分子量が均一な重合体(オリゴマー)によって構成されている分散系を意味する。

## 【0002】

【従来技術】 直鎖状のπ共役系ポリマーおよびオリゴマーは、電子材料、光学デバイス、センサーおよび太陽光エネルギー変換材料などの分野において、有望な材料として注目を集めている。就中、ポリパラフェニレン(PPP)類、ポリピロール類、およびポリチオフェン類で代表されるポリアレン類は、ドーピングによって導電性を増加させることから、かなりの注目を集めている。また、前記高分子導電材料は、酸化・還元によって分子内におのおの正電荷・負電荷を持つキャリヤーを生じ導電性を有するようになり、かつそのときの生成物は酸化・還元能を持つことで電池の良い活性物質となるため、電池用活性物質としての有用性も注目されている。

【0003】 ポルフィリニン分子は、小さな分子内HOMO-LUMOギャップを持ち、中央の空孔にはほとんどすべての金属元素を取り込むため、多くの有機化合物の中で、特異的な分子であると言える。この特徴を反映し、ポルフィリニン分子は生体系においても重要な働きをすることが知られている。また、外部からのエネルギーを吸収して他のエネルギーに変換する物質として用いられ、その機能特性は非常に広い。また、前記ポルフィリニン分子はπ共役系構造を、組み立て構築するためのブロック単位として注目されている、というのは、それらは、剛直性、高安定性、強力な電子吸収特性、小さなエネルギーギャップ、強力な蛍光の放出、および適当な金属化による、光学的およびレドックス特性の作出の可能性など

多くの特徴を持つからである。

【0004】最近本発明者等は、Ag (I) 塩による処理または陽極での電気化学的酸化による5, 15-ジアリール置換Zn (II)-ポルフィリン類のmeso-mesoカップリング反応を見出した（前者については、Osuka, A.; Shimidzu, H. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 1997, 36, 135.、後者については、Ogawa, T.; Nishimoto, Y.; Yoshida, N.; Ono, N.; Osuka, A. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1998, 337. 参照）。なお、ポルフィリンにおいて、meso位置とは、5, 10, 15および20の位置をいう。ちなみに、alpha位置とは、1, 4, 6, 9, 11, 14, 16, 19位置を、beta位置とは、2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18位置をいう（図6参照）。興味深いことは、meso-mesoカップリングの位置選択性は極めて高く、後者の方法（電気化学的酸化）により、直線状およびポルフィリン構成炭素が直接結合したポルフィリン配列が8個までのもの（8量体）が形成できることを発見した。しかしながら、前記提案の方法ではポルフィリン配列をそれ以上にすることはできなかった。

【0005】本発明者の先の出願である特願平11-248756号には、前記ポルフィリン配列化合物の上記重合度を改善したポルフィリンのメゾ位である10, 20位置で結合した5, 15位に置換基を有するポルフィリンの9量体以上128量体までのオリゴマー乃至ポリマー（液体クロマトグラフィーのチャートからは300乃至400量体の生成も確認されていることにも言及している。）及びその製造方法の発明が記載されている。そして該ポリマーの製造方法として、9量体以上のものを得るための反応条件を検討している。すなわち、  
1. 反応系へDMA (N, N-ジメチルアセトアミド)、DMF (N, N-ジメチルフォルムアミド)、HMPA (ヘキサメチルフォスフォアミド) 及びDMSO (ジメチルスルフォキシド) を添加することにより重合度及び反応速度が向上すること、  
2. 僅かな加熱、例えば4.5°Cに加熱することによって、重合度及び反応速度が向上すること、  
3. 5, 15位の置換基として嵩高のオクチルオキシ基を有するポルフィリン化合物を用いること等が検討されている。ただ、3. については、反応性が低いと述べている。また、反応触媒として、AgPF<sub>6</sub>、Ag (I)、AgClO<sub>4</sub>、AgBF<sub>4</sub>等の求核性のないアニオンを持つ一価の銀塩を用いることに言及している。

【0006】前記技術に対して、分子スケールのエレクトロニクス材料、光学デバイス、センサー及び太陽エネルギー変換への応用の可能性の観点から、最近の関心は、専ら正確な長さおよび構造を持った単分散系（分子量が均一な重合体によって構成されている分散系）（monodisperse）高分子ロッドを得ることに寄せられている。相互に独立した（discrete）分子ロッドは、既知の距離だけ離れて、既知の構造の媒体で結合された2つの

活性中心の位置を決めるのに使用され、このことから、エレクトロニクスまたは光学の分子ワイヤーとして関心が持たれている。最近、直線状單分散系π-共役オリゴマーの長さは、約10nmの範囲に達している。しかしながら、有機分子を分子素子ユニットとして利用する場合、有機分子から得られるエネルギーや情報を取り出すためには、ミクロ電極などの外部デバイスとの接続が必要であり、また有機单分子の物性評価のためには、2つのミクロ電極を有機单分子で架橋する必要があるが、この目的のためには50～100nmの分子長を持つ単分散有機分子が必要である。この目的のためにも、5, 15-ジアリール置換Zn (II)-ポルフィリン類は、小さいHOMO-LUMOエネルギーギャップ、直線状の分子の形状などから最も魅力的な、構成ブロックである。

#### 【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、前記長年の懸案である正確な長さおよび構造を持った単分散系高分子ロッドを構成するポリ（5, 15-ジアリール

20 置換Zn (II)-ポルフィリニレン）化合物類、特に極めて長い、例えば106nmまでの長さを持つ前記化合物類を提供することであり、更にその合成方法を提供することである。前記課題を解決するために種々に合成法を検討する中で、溶解性の問題を克服することと、如何に分子量の揃ったものを選択的に得られるようにするかを検討する中で、Zn (II) 3, 5-ジーオクチルオキシフェニルポルフィリン（表1のZ1）（ここで、本発明者はメソーメソカップルZn (II)-ポルフィリン配列をZn、ここでnはポルフィリンの数を表す。）のようないい溶解性の良い化合物として採用し、合成法として前記モノマー（Z1）の二量化反応を繰り返す、すなわち2量体、4量体、8量体、・のように順次二量化反応を繰り返すことより、オリゴマーを製造する方法を採用することによって、単分散系の重合体を容易に、かつ分子量のコヒーレンスの良いものを得ることができることを見出し、前記課題を解決した。

#### 【0008】

【課題を解決するための手段】本発明の第1は、前記一般式1で表される単分散系オリゴ（5, 15-ジアリ

40 リ置換Zn (II)-ポルフィリニレン）化合物、メタルフリーの前記ポルフィリニレン化合物およびZnをMg、Ca、Sr、Ba、Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Th、U、Cr、Mo、W、Mn、Tc、Re、Fe、Ru、Os、Co、Rh、Ir、Ni、Pd、Pt、Cu、Ab、Au、Cd、Hg、Al、Ga、In、Tl、Si、Ge、Sn、Pb、As、Sb、Biで置換した前記ポルフィリニレン化合物。（一般式1中の、50 n、R、は、上記したとおりである。）である。好まし

くは、ジアリール置換基におけるRがジオクチルオキシ基であることを特徴とする前記ポルフィリニレン類化合物であり、より好ましくは、前記一般式2で表される5, 15-ジアリール置換Zn (II) -ポルフィリニレン（但し、ジアリール置換基におけるRは、溶媒に対する可溶性を高める、かさ高のアルキル基、高級アルコキシ基であり、Rはそれぞれ、同一でも、異なっていてもよい）の二量化反応を繰り返すことによって得られた単分散系化合物、前記単分散系化合物をメタルフリーとした化合物、または前記単分散系化合物のZnをMg、Ca、Sr、Ba、Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Th、U、Cr、Mo、W、Mn、Tc、Re、Fe、Ru、Os、Co、Rh、Ir、Ni、Pd、Pt、Cu、Ab、Au、Cd、Hg、Al、Ga、In、Tl、Si、Ge、Sn、Pb、As、Sb、Biで置換したものであることを特徴とする前記ポルフィリニレン類化合物

物である。

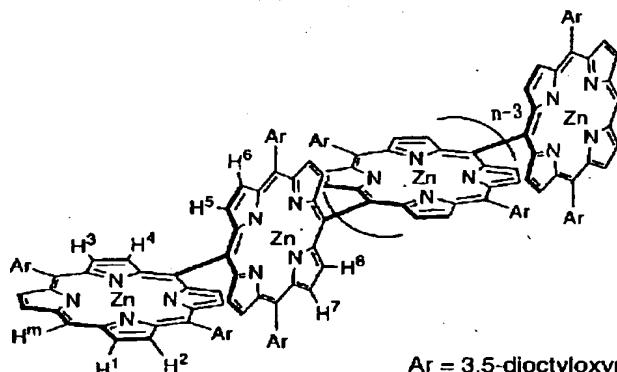
【0009】本発明の第2は、前記一般式2で表される5, 15-ジアリール置換Zn (II) -ポルフィリニン化合物（一般式2中の、R、は、上記したとおりである。）を銀塩と反応させ、前記一般式2の化合物の二量化反応を繰り返すことによって前記一般式1の単分散のオリゴ（5, 15-ジアリール置換Zn (II) -ポルフィリニレン）化合物を製造する方法に関する。

【0010】

10 【本発明の実施の態様】本発明をより詳細に説明する。  
A. 本発明において、単分散系オリゴ（5, 15-ジアリール置換フェニル置換Zn (II) -ポルフィリニレン）化合物、特に単分散系高分子ロッドを構成するポリ（5, 15-ジオクチルオキシフェニル置換Zn (II) -ポルフィリニレン）化合物類

【0011】

【化3】



Ar = 3,5-dioctyloxyphenyl

30 ポリマー合成における、溶解性の問題を克服するためには、ここでは、より溶解性のZn (II) 3, 5-ジオクチルオキシフェニルポルフィリン（表1: Z1、以下同じ）をポリマー製造のための原料とした。〔表1において、MALDI-TOFは、マススペクトル法（MS）の一種で、マトリックスアシストレーザー脱着イオン化法（Matrix-assisted Laser Desorption Ionization-Time of Flight）の略である。〕

溶媒として純粋なCHCl<sub>3</sub>を使用し、反応温度を厳密に30°Cとし、触媒としてAgPF<sub>6</sub>を用いて、鎖を延

40 ばす手法として、二量化反応、Z1をZ2に、Z2をZ4に、Z4をZ8に、Z8をZ16に、そしてZ16をZ32にする反応を繰り返す（二量化反応の繰り返し）ことによって行い、最終的に、Z32のカップリングにより、Z64、Z96及びZ128を、全て互いに独立した状態で、それぞれ25%、19%及び5%の收率を得た。前記反応における二量化の收率は、出発物質の回収率が55-60%であると共に、共通して20-30%であった。

【0015】なお、このような、反復調製の間に本発明50 者は、Z3、Z5、Z7、Z10、Z12、Z20、Z

【0012】（式中n-3は、6以上の整数である。）を製造するのに用いられる条件は以下のとおりである。

（1）位置選択的meso-mesoカップリングを進行させる銀塩を用い、（2）ハロゲン化溶媒中で、（3）該溶媒の温度を30°Cに保持する。

【0013】B. 前記銀塩としては、AgPF<sub>6</sub>の他に位置選択的meso-mesoカップリングを進行させるAgClO<sub>4</sub>、AgBF<sub>4</sub>など求核性のないアニオンをもつ一価の銀塩を使用することができる。

C. 反応溶媒について。反応溶媒としては、ハロゲン化溶剤、例えば、ヘキサフルオロベンゼン、クロロホルム（CHCl<sub>3</sub>）、塩化メチレンなどの低級ハロゲン化アルキレン、クロロベンゼンなどのハロゲン化ベンゼンなどから選択され、高分子化したポリ（5, 15-ジアリール置換Zn (II) -ポルフィリニレン）化合物を溶解するものが好ましい。特に溶媒としては、純粋なCHCl<sub>3</sub>を使用することが好ましい。

【0014】

【実施例】実施例1

128量体までのメゾーメソカップリングポルフィリンオリゴマーの合成。

24、Z40、及びZ48も単離することができる。

【0016】図1は、Z16及びZ32の反応生成物からのGPC-HPLCクロマトグラフィーを示す。カップリング製品は、両者のケースの場合分子量が大きく違うことから、GPC-HPLCクロマトグラフィー上で

うまく分離される。これらのポルフィリン配列の分子量は、MALDI-TOF法によってZ128まで(表1)決定できる。

【0017】

【表1】

化合物番号	分子式	分子量計算	分子量MALDI-TOF	保持時間(分)GPC-HPLC
Z1	C <sub>64</sub> H <sub>84</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub> Zn	1037	1036	22.4
Z2	C <sub>128</sub> H <sub>168</sub> N <sub>8</sub> O <sub>8</sub> Zn <sub>2</sub>	2075	2076	21.4
Z3	C <sub>196</sub> H <sub>248</sub> N <sub>12</sub> O <sub>12</sub> Zn <sub>3</sub>	3114	3112	20.7
Z4	C <sub>256</sub> H <sub>330</sub> N <sub>16</sub> O <sub>16</sub> Zn <sub>4</sub>	4146	4145	20.3
Z5	C <sub>320</sub> H <sub>412</sub> N <sub>20</sub> O <sub>20</sub> Zn <sub>5</sub>	5186	5183	19.9
Z6	C <sub>384</sub> H <sub>494</sub> N <sub>24</sub> O <sub>24</sub> Zn <sub>6</sub>	6222	6214	19.4
Z7	C <sub>448</sub> H <sub>576</sub> N <sub>28</sub> O <sub>28</sub> Zn <sub>7</sub>	7259	7253	19.1
Z8	C <sub>512</sub> H <sub>658</sub> N <sub>32</sub> O <sub>32</sub> Zn <sub>8</sub>	8296	8286	18.8
Z10	C <sub>640</sub> H <sub>822</sub> N <sub>40</sub> O <sub>40</sub> Zn <sub>10</sub>	10369	10351	18.3
Z12	C <sub>768</sub> H <sub>986</sub> N <sub>48</sub> O <sub>48</sub> Zn <sub>12</sub>	12443	12416	17.9
Z16	C <sub>1024</sub> H <sub>1314</sub> N <sub>64</sub> O <sub>64</sub> Zn <sub>16</sub>	16590	16566	17.2
Z20	C <sub>1280</sub> H <sub>1642</sub> N <sub>80</sub> O <sub>80</sub> Zn <sub>20</sub>	20736	20769	16.6
Z24	C <sub>1536</sub> H <sub>1970</sub> N <sub>96</sub> O <sub>96</sub> Zn <sub>24</sub>	24884	24465	16.0
Z32	C <sub>2048</sub> H <sub>2626</sub> N <sub>128</sub> O <sub>128</sub> Zn <sub>32</sub>	33178	33292	15.4
Z40	C <sub>2560</sub> H <sub>3222</sub> N <sub>160</sub> O <sub>160</sub> Zn <sub>40</sub>	41470	41177	14.8
Z48	C <sub>3072</sub> H <sub>3918</sub> N <sub>192</sub> O <sub>192</sub> Zn <sub>48</sub>	49764	49497	14.3
Z64	C <sub>4096</sub> H <sub>5250</sub> N <sub>256</sub> O <sub>256</sub> Zn <sub>64</sub>	66350	66323	13.7
Z96	C <sub>6144</sub> H <sub>7674</sub> N <sub>384</sub> O <sub>384</sub> Zn <sub>96</sub>	99527	99050	13.1
Z128	C <sub>8192</sub> H <sub>10498</sub> N <sub>512</sub> O <sub>512</sub> Zn <sub>128</sub>	132702	130295	12.4

【0018】図2は、CDC13中で、室温において測定した、Z1、Z2、Z4、Z8、Z16、Z32、Z64、及びZ128の<sup>1</sup>H NMRスペクトルを示す。驚くべきことは、より長い配列Z64及びZ128が短い配列のものと類似の比較的良可溶性のスペクトルを示した。

【0019】相対的立体配位構造の特定は、2次元のプロトンNMR測定法であるROESY測定を経過することにより行った。全ての配列化合物に対して、メソープロトン(H<sup>m</sup>) (前記化合物3の構造式参照、以下同じ)、外側β-プロトン(H<sup>1</sup>及びH<sup>2</sup>)、および多数の内部β-プロトン(H<sup>3</sup>-H<sup>8</sup>、等)が、ほとんど同じ化学シフトあらわれ(分子に固有)、このことは、これらの条件において配列化合物は有意の凝集がないことを示している点で、注目すべきことである。すなわち、分子

レベルの機能性を利用する技術的意味を持つ点で注目すべきことである。

【0020】約413nmで規格化した吸収スペクトルを、【図3(a)】に示す。先に報告したように、メソーカップル配列化(多量体)化合物は励起子(exciton)カップリングによる分裂ソーレー帯(split Soret bands)を示す。ポルフィリンの数が増加すると共に、低いエネルギーのソーレー帯は、長波長側にシフトした、これに対して、高エネルギーソーレー帯は、同じ波長(413nm)近傍に留まっており、その結果、分裂エネルギーが増加した。体系的なスペクトル変化は、Kashaiによって開発された、単純ポイントーダイポール(simple point-dipole)励起子結合理論によって説明できる。ZnIIポルフィリンのソーレーは2つの垂直な成分Bx<sub>50</sub>及びByを持つと考えられる単純モノマーにおいては、

これらは縮重している、しかしポルフィリン2量体中では、これらは励起子結合して新しい吸収バンドを形成することになる。Z2の場合、メゾーメゾ結合に沿ったBx遷移は平行であり、励起子の結合により、高エネルギー側と低エネルギーに分裂するが軌道の対称性から高エネルギー側の遷移は禁制となり、低エネルギー側の長波長シフトした吸収バンドのみが観測されることになる。一方、Bxと直交する他のByやBzなどの遷移双極子との相互作用は、隣接するポルフィリン間が直交した配置を取っているために打ち消される。全ての配列化合物に対して、約413nmでの変化のないソーレー遷移は、平均直交配置を示唆している。励起子結合理論によると、大きな配列(多量体N)化合物の分裂エネルギー $\Delta E$ は、数式(1)によって与えられる、

$$\Delta E = \Delta E_0 \cos [\pi / (N+1)] \quad (1)$$

ここで、Nは、発色団(chromophores: ポルフィリン環)の数であり、 $\Delta E_0$ は、隣接ポルフィリンの分裂エネルギーを示す。 $\Delta E$ のデータを数式(1)に対してプロットしたとき、傾斜 $E_0 = 4200 \text{ cm}^{-1}$ 【図3(b)】を持つ直線が得られる。観察される直線関係は、吸収スペクトルの形状は、長い配列化合物では直線からの少しの偏倚はあるけれども、実際はポルフィリンの数にのみ影響を受けることを示唆している。このような基本的物性から、基底状態におけるこれらの配列化合物は、かなりの電子的相互作用を持つ繰り返される個々の発色団から成っていると考えられる。励起子の非局在化(均一長: coherent length、單分散系を意味する。)は、自然光取り込み系において、合成顔料のJ-凝聚と同様に中心的な事項である。

【0021】本発明者は、これらの配列化合物に対する均一長(coherent length: 単分散系)を推測した。図4(a)、(b)に配列(多量体)化合物の定常状態の蛍光スペクトルを示す。Z1は、Zn(II)ポルフィリン2峰(584及び633)放射特性を示し、そしてZ2は、レッドシフトおよび広波長範囲の蛍光スペクトルを示した。大きい配列化合物(Z3-Z128)の蛍光スペクトルは、およそ $15600 \text{ cm}^{-1}$ (640nm)及びおよそ $15000 \text{ cm}^{-1}$ (667nm)において2つのバンドを持つほぼ同じ領域内に観察される。

【0022】これらの2つの蛍光バンドの相対強度をポルフィリンの数に対してプロットした(図5)。蛍光量

子収率はZn TPPの $\Phi_F = 0.03$ に関してZ12までは増加し、それからポルフィリンの数が増加する従つて減少することが決定された。蛍光寿命( $\tau_0$ )は時間補正単光子計数技術によって得ることができ、本発明者は自然放射速度を数式(2)によって算出した。

$$k_F = \Phi_F / \tau_0 \quad \text{数式 (2)}$$

図5は、また $k_F$ の逆数とポルフィリンの数の間系をプロットしている。このことから、放射速度はZ1からZ6-Z8までは確実に増加し、Z6-Z8より大きな配

10列化合物に対してはむしろ一定になることが明らかになった。相対的蛍光強度のプロットにおいても、また同じ傾向を示し、蛍光の形態はZ6-Z8でむしろ一定になることを示している。自然放射速度は励起子非局在化長さ(exciton delocalization length)と密接に関連しているから、これらの結果は、これらのメゾーメゾ結合Zn(II)ポルフィリン配列化合物のS1-状態、この状態で励起子は非局在化している。に対する、6-8ポルフィリンユニットの均一長(coherent length)を示唆している。これらの物性評価は、単分散オリゴポルフィリンを利用して初めて明らかになったものである。

#### 【0023】

【発明の効果】以上述べたように、本発明のポルフィリニレン化合物類が、単分散系のものであり、分子レベルの光電子特性、導電特性の研究に貢献することは大であるという優れた効果がもたらされる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】 Z16及びZ32の反応生成物からのGPC-HPLCクロマトグラフィー

【図2】 CDC13中、室温における、Z1、Z2、

30 Z4、Z8、Z16、Z32、Z64、及びZ128の<sup>1</sup>H NMRスペクトル

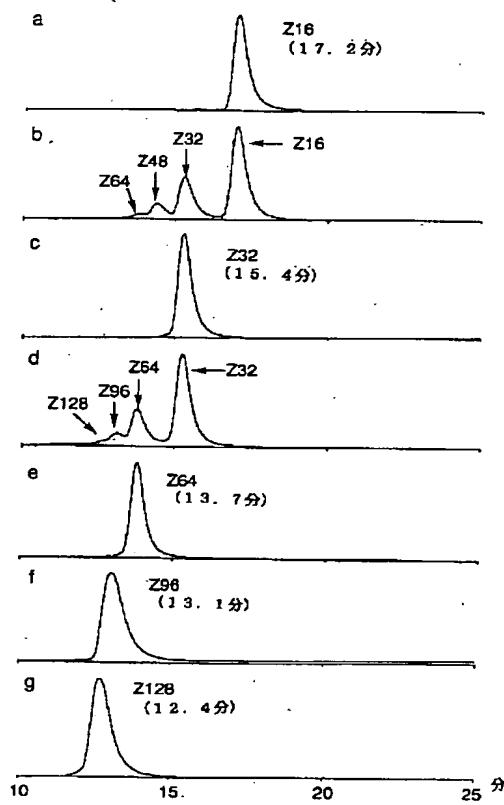
【図3】 メゾーメゾカップル多量体化合物の励起子(exciton)カップリングによる分裂ソーレー帯(split Soret bands)を示す(a)。多量体化合物の分裂エネルギー $\Delta E / \text{cm}^{-1}$ と $\cos [\pi / (N+1)]$ との関係(b)。

【図4】 多量体化合物の定常状態の蛍光スペクトル

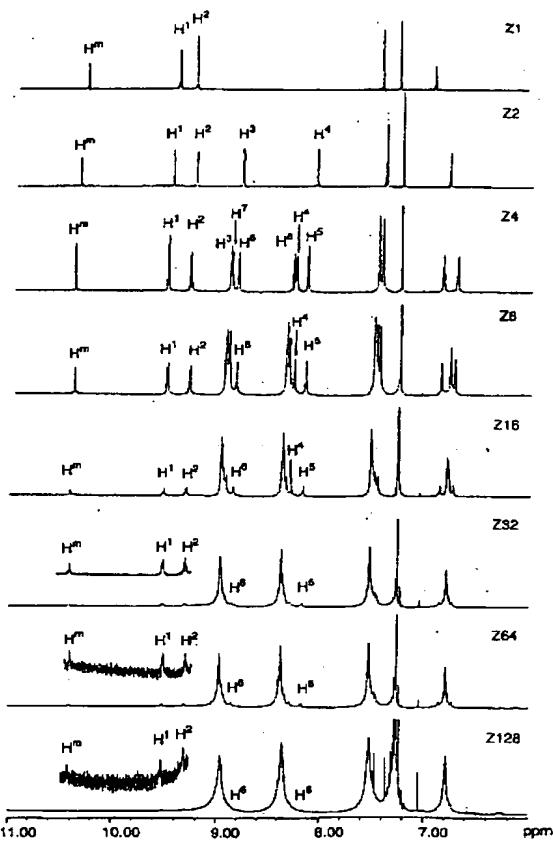
【図5】 多量体化合物の2つの蛍光バンドの相対強度とポルフィリンの数との関連

40 【図6】 ポルフィリンの1-24番号法

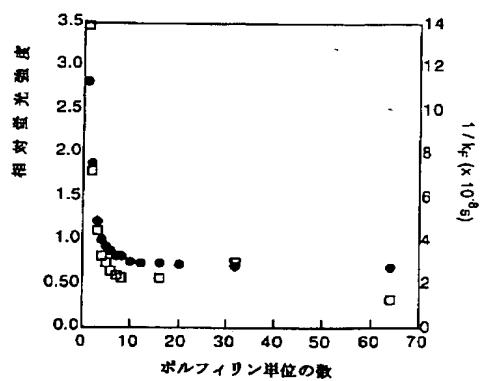
【図1】



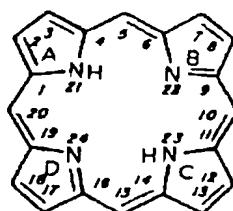
【図2】



【図5】

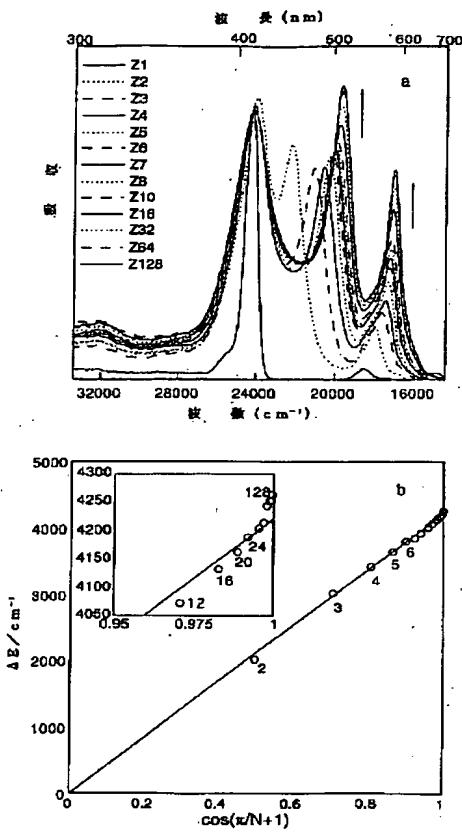


【図6】



ポルフィリンの 1-24 番号法

【図3】



【図4】

